



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년02월03일
(11) 등록번호 10-2759857
(24) 등록일자 2025년01월21일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2022.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2021-7041167
- (22) 출원일자(국제) 2020년05월27일
심사청구일자 2021년12월15일
- (85) 번역문제출일자 2021년12월15일
- (65) 공개번호 10-2022-0009443
- (43) 공개일자 2022년01월24일
- (86) 국제출원번호 PCT/CN2020/092654
- (87) 국제공개번호 WO 2020/238968
국제공개일자 2020년12월03일
- (30) 우선권주장
201910450988.4 2019년05월28일 중국(CN)
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020140016314 A*
KR1020170063419 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
비와이디 컴퍼니 리미티드
중국 광둥 선전 다펑 뉴 디스트릭트 쿠이충 스트리트 옌안 로드 넘버1
- (72) 발명자
판, 이
중국 광둥 518118 선전 평산 비와이디 로드 넘버 3009
하오, 룡
중국 광둥 518118 선전 평산 비와이디 로드 넘버 3009
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
양영준, 임규빈, 백만기

전체 청구항 수 : 총 15 항

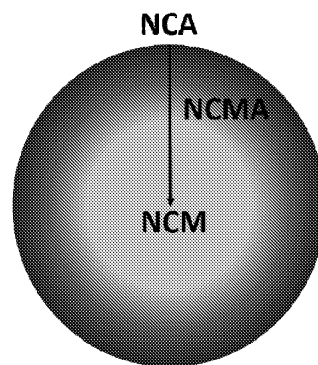
심사관 : 조상우

(54) 발명의 명칭 리튬 이온 배터리를 위한 복합 캐소드 재료, 리튬 이온 배터리, 및 차량

(57) 요약

리튬 이온 배터리를 위한 복합 양극 재료, 리튬 이온 배터리, 및 차량이 개시된다. 양극 재료의 내부 코어는 리튬 니켈 코발트 망간 산화물 재료이고, 양극 재료의 표면 층은 E 원소가 도핑된 리튬 니켈 코발트 산화물 재료이고, 전이 층은 내부 코어와 표면 층 사이에 존재하고 E 원소가 도핑된 리튬 니켈 코발트 망간 산화물 재료이며, 전이 층 내의 E 원소의 양은 양극 재료의 표면 층으로부터 내부 코어까지의 방향으로 감소되는 경향을 나타내고, 전이 층의 일반식은 $Li_{1+m}Ni_{1-x-y-z}Co_xMn_yE_zO_2$ 이고, 여기에서 $0 \leq m \leq 0.1$, $0.01 \leq x \leq 0.1$, $0.01 \leq y \leq 0.1$, $0.01 \leq z \leq 0.1$ 이고, E는 Al, Zr, Ti, Y, Ba, 및 Sr로부터 선택된 적어도 하나이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 2004/028 (2013.01)

H01M 2220/20 (2013.01)

(72) 발명자

천, 나

중국 광둥 518118 선전 평산 비와이디 로드 넘버
3009

위안, 샤오타오

중국 광둥 518118 선전 평산 비와이디 로드 넘버
3009

명세서

청구범위

청구항 1

리튬 이온 배터리용 복합 캐소드 재료이며, 상기 캐소드 재료의 코어가 리튬-니켈-코발트-망간 산화물 재료이고, 상기 캐소드 재료의 표면 층은 E 원소로 도핑된 리튬-니켈-코발트 산화물 재료이고, 상기 캐소드 재료는 단결정 재료이고, 상기 코어와 상기 표면 층 사이에 전이 층이 있고, 상기 전이 층은 상기 E 원소로 도핑된 리튬-니켈-코발트-망간 산화물 재료이며, 상기 전이 층 내의 상기 E 원소의 함량이, 상기 캐소드 재료의 상기 표면 층으로부터 상기 코어까지의 방향으로 감소되는 경향을 보여 주며,

상기 전이 층의 조성에 대한 일반식은 $Li_{1+m}Ni_{1-x-y-z}Co_xMn_yE_zO_2$ 이고, 여기에서 $0 \leq m \leq 0.1$, $0.01 \leq x \leq 0.1$, $0.01 \leq y \leq 0.1$, 및 $0.01 \leq z \leq 0.1$ 이며; 그리고

E는 Al, Zr, Ti, Y, Ba, 및 Sr 중 하나 이상인, 캐소드 재료.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 표면 층 내의 상기 E 원소의 함량이 상기 캐소드 재료의 총 중량의 0.5 중량% 내지 8 중량%이고, 상기 전이 층 내의 상기 E 원소의 상기 함량은 상기 캐소드 재료의 총 중량의 0.05 중량% 내지 5 중량%인, 캐소드 재료.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 전이 층의 두께가 5 nm 내지 200 nm인, 캐소드 재료.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 캐소드 재료의 총 중량을 기초로, 상기 전이 층의 함량은 0.5 중량% 내지 12 중량%인, 캐소드 재료.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 코어의 조성에 대한 일반식이 $Li_{1+m}Ni_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$ 인, 캐소드 재료.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 코어 내의 니켈의 몰랄 함량이 상기 코어의 총 몰의 80% 이상인, 캐소드 재료.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 코어는 1.5 μm 내지 2.5 μm 의 평균 입자 크기를 가지는, 캐소드 재료.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 캐소드 재료의 총 중량을 기초로, 상기 코어의 함량은 80 중량% 내지 98 중량%인, 캐소드 재료.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 캐소드 재료의 총 중량을 기초로, 상기 코어의 함량은 90 중량% 내지 98 중량%인, 캐소드 재료.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 표면 층의 조성에 대한 일반식이 $Li_{1+m}Ni_{1-x-y1}Co_xE_{y1}O_2$ 이고, $0.01 \leq y1 \leq 0.15$ 인, 캐소드 재료.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 표면 층의 두께가 5 nm 내지 50 nm인, 캐소드 재료.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 캐소드 재료의 총 중량을 기초로, 상기 표면 층의 함량이 8 중량% 이하인, 캐소드 재료.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 E 원소는 Al인, 캐소드 재료.

청구항 15

리튬 이온 배터리이며, 상기 리튬 이온 배터리는 캐소드 및 애노드를 포함하고, 상기 캐소드는 제1항에 따른 캐소드 재료의 이용에 의해서 제조되는, 리튬 이온 배터리.

청구항 16

제15항에 따른 리튬 이온 배터리를 포함하는 차량.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호-참조

[0002] 본 개시 내용은, 전체가 참조로 포함되는, 중국 특허청에 2019년 5월 28일자로 출원된, "COMPOSITE CATHODE MATERIAL FOR LITHIUM-ION BATTERY, LITHIUM-ION BATTERY CATHODE, LITHIUM BATTERY, BATTERY MODULE, BATTERY PACK, AND VEHICLE"이라는 명칭의 중국 특허출원 제201910450988.4호에 대한 우선권을 주장한다.

[0003] 본 개시 내용은 배터리 재료의 기술 분야, 그리고 특히, 리튬 이온 배터리를 위한 복합 캐소드 재료, 리튬 이온 배터리, 및 차량에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 리튬 이온 배터리는, 휴대용 가전기기, 전기 차량, 대형 에너지 저장 장치, 및 다른 전력 공급 장치에 널리 적용되어 왔다. 리튬 이온 배터리의 주요 비용 및 성능 결정 인자(performance bottleneck)는, 캐소드 재료, 애노드 재료, 전해질 재료, 및 멤브레인 재료를 포함하는, 배터리의 내부 재료에 있다. 4가지 주요 재료 중에서, 캐소드 재료의 품질은 리튬 이온 배터리의 성능을 제한하는 핵심 인자이다.

[0005] 현재, 상업적으로 이용 가능한 캐소드 재료는 단독적으로 사용되는 높은 니켈 함량을 갖는 NCM 및 NCA 그리고

표면-개질된 NCM 캐소드 재료를 주로 포함한다. 그러나, 2가지 캐소드 재료는, 불안정한 구조 및 적은 용량과 같은, 문제를 여전히 가지고, 리튬 이온 배터리의 요건을 만족시킬 수 없다.

- [0006] 관련 기술에서, 용량 유지율, 복원율, 및 DCIR(직류 내부 저항) 변화율을 일반적으로 이용하여, 리튬 이온 배터리의 성능을 특성화한다. 구체적인 테스트 방법은 다음과 같다:
- [0007] 용량 유지율: 배터리를 상온에서 (2.5 V 내지 4.25 V의 전압 범위 내에서) 0.33 C의 일정 전류에서 3차례 충전시키고 방전시켜 배터리의 표준 용량(C1)을 획득하고, 이어서 0.33 C의 일정 전류에서 완전히 충전하고 컷-오프 전압(cut-off voltage)은 4.25 V이다. 충전이 완료된 후에, 60 °C에서 60-일 저장 실험을 배터리에 대해서 수행한다. 저장이 완료된 후에, 배터리를 상온에서 0.33 C의 일정 전류에서 2.5 V로 방전시켜 방전 용량(C2)을 획득하고, 용량 유지율은 C2/C1이다.
- [0008] 복원율: 60 °C에서 저장 후에, 배터리를 상온에서 0.33 C의 일정 전류에서 3번의 사이클 동안 충전하고 방전시킨다. 마지막 방전 용량이 C3으로서 기록되고, 용량 복원율은 C3/C1이다.
- [0009] DCIR 변화율: 배터리를 25 °C에서 0.33 C의 일정 전류에서 60%의 충전 상태(SOC)까지 충전하고, 1.5 C의 일정 전류에서 30초 동안 방전시켰을 때 DCIR(R1)을 테스트하고 이어서 100%의 SOC까지 충전한다. 배터리를 60 °C에서 60일 동안 저장한다. 저장이 완료된 후에, 배터리를 상온에서 0.33 C의 일정 전류에서 2.5 V까지 방전시키고 이어서 0.33 C의 일정 전류에서 60%의 SOC까지 충전하고, 1.5 C의 일정 전류에서 30초 동안 방전시켰을 때 DCIR(R2)을 테스트한다. DCIR 변화율은 (R2-R1)/R1이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

- [0010] 본 개시 내용의 기술적 해결책은 이하의 발견을 기초로 본 발명자에 의해서 완성된다: 현재, 상업적으로 이용 가능한 캐소드 재료는 단독적으로 사용되는 높은 니켈 함량을 갖는 NCM 및 NCA 그리고 표면-개질된 NCM 캐소드 재료를 주로 포함한다. NCM의 장점 및 단점: Ni 몰량 함량이 80% 이상인 NCM은 불안정한 표면 구조를 가지고 표면 상에서 암염 층 구조물을 생성할 가능성이 매우 높다. 많은 Ni 함량을 갖는 삼원계 재료는 표면 상에서 높은 잔류 알칼리 함량을 가지며, 펄핑 프로세스(pulping process)에서 겔을 생성할 가능성이 있고 양호하지 못한 처리 성능을 갖는다. Ni 함량이 많은 삼원계 재료는 양호하지 못한 열적 안정성을 가지고, 고전압 및 고온 환경에서 산소가 발생하기 쉽고, 그에 따라 열적 폭주(thermal runaway)를 초래한다. NCA의 장점 및 단점: Ni 몰량 함량이 80% 이상인 NCA 재료는, Al 원소의 기여로 인해서, NCM 보다 양호한 구조적 안정성 및 표면 안정성을 가지나, 동일한 Ni 함량을 갖는 NCA 재료는 NCM보다 낮은 비용량을 갖는다. 많은 니켈 함량을 갖는 코팅되지 않은 NCM은 비교적 큰 표면 활성도를 가지고, 대기 환경 및 배터리 모두에서 더 많은 부반응을 갖는다. 대기 환경 내에서 더 많은 니켈 함량을 갖는 NCM의 표면 상의 잔류 알칼리는 계속 증가되고, 동시에 암염 상 조직이 있을 수 있다. 배터리의 표면이 전해질과 반응하여, 전해질의 산화 및 배터리 내의 가스 생성을 초래할 수 있고, 그에 따라 배터리의 성능 저하를 초래할 수 있다.
- [0011] 본 개시 내용의 목적은, 니켈 함량이 많은 코팅되지 않은 NCM이 관련 기술에서 단독적으로 사용될 때, 표면 상의 암염 상, 불안정한 구조, 및 배터리의 성능 저하에 관한 문제를 극복하는, 리튬 이온 배터리용 복합 캐소드 재료, 리튬 이온 배터리, 및 차량을 제공하는 것이다. 본 개시 내용의 리튬 이온 배터리용 복합 캐소드 재료는, 내측으로부터 외측으로, 순서대로, 리튬-니켈-코발트-망간 산화물 재료(코어), E 원소로 도핑된 리튬-니켈-코발트-망간 산화물 재료(전이 층), 및 E 원소로 도핑된 리튬-니켈-코발트 산화물 재료(표면 층)이다. 그러나, 리튬 이온 배터리용 복합 캐소드 재료는 코어-셸 경계가 명확한 구조를 가지지 않고, 이는 재료 구조의 안정성을 유지하는데 도움이 된다. 캐소드 재료의 비율(rate), 사이클, 및 저장 성능은 통상적인 리튬-니켈-코발트-망간 산화물 재료(80% 이상의 Ni 몰%)에 비해서 상당히 개선되고, 리튬-니켈-코발트-망간 산화물 재료 내의 Li/Ni 혼합이 감소되어 재료의 용량을 보장한다.
- [0012] 진술한 목적을 달성하기 위해서, 본 개시 내용의 제1 양태는 리튬 이온 배터리용 캐소드 재료를 제공하는 것이다. 캐소드 재료의 코어는 리튬-니켈-코발트-망간 산화물 재료이다. 캐소드 재료의 표면 층은 E 원소가 도핑된 리튬-니켈-코발트 산화물 재료이다. 코어와 표면 층 사이에 전이 층이 있다. 전이 층은 E 원소가 도핑된

리튬-니켈-코발트-망간 산화물 재료이다. 전이 층 내의 E 원소의 함량은, 캐소드 재료의 표면 층으로부터 코어까지의 방향으로 감소되는 경향을 보여 준다.

[0013] 전이 층의 조성에 대한 일반식은 $Li_{1+m}Ni_{1-x-y-z}Co_xMn_yE_zO_2$ 이고, 여기에서 $0 \leq m \leq 0.1$, $0.01 \leq x \leq 0.1$, $0.01 \leq y \leq 0.1$, 및 $0.01 \leq z \leq 0.1$ 이다.

[0014] E는 Al, Zr, Ti, Y, Ba, 및 Sr 중 하나 이상이다.

[0015] 본 개시 내용의 제2 양태는, 캐소드 및 애노드를 포함하는, 리튬 이온 배터리를 제공한다. 캐소드는 전술한 리튬 이온 배터리용 복합 캐소드 재료의 이용에 의해서 제조된다.

[0016] 본 개시 내용의 제3 양태는, 전술한 리튬 이온 배터리를 포함하는, 차량을 제공한다.

[0017] 본 개시 내용의 부가적인 양태 및 장점이 이하의 설명에서 제공될 것이고, 그 일부는 이하의 설명으로부터 명확해질 것이거나, 본 개시 내용의 실시로부터 학습될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 본 개시 내용의 전술한 부가적인 양태 및 장점이, 이하의 첨부 도면을 참조하여 작성된 설명으로부터 명확해질 것이고 이해될 수 있을 것이다.

도 1은 대조에 1 및 실시예 1에 따라 제조된 캐소드 재료의 사이클 성능의 비교도이다.

도 2는 본 개시 내용의 이용에 의해서 제조된 리튬 이온 배터리를 위한 복합 캐소드 재료의 횡단면의 개략도이다.

도면 번호의 설명:

곡선 1: 45 °C에서의 실시예 1에 따라 제조된 NCM/NCMA/NCA 복합 재료의 사이클 성능; 및

곡선 2: 45 °C에서의, 표면 코팅이 없는 대조에 1에 따라 제조된 NCM의 사이클 성능.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 본원에서 개시된 범위의 종료점 및 임의의 값은 정확한 범위 또는 값으로 제한되지 않고, 이러한 범위 또는 값은 이러한 범위 또는 값에 근접한 값을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각각의 범위의 종료점 값들 사이의 수치 범위, 각각의 범위의 종료점과 개별적인 지점 값 사이의 수치 범위, 및 개별적인 지점 값들 사이의 수치 범위를 서로 조합하여, 하나 이상의 새로운 수치 범위를 획득할 수 있고, 그러한 수치 범위는 본원에서 구체적으로 개시된 것으로 간주되어야 한다.

[0020] 본 개시 내용에 의해서 해결되는 기술적 문제, 기술적 해결책, 및 유리한 효과가 보다 잘 이해될 수 있도록, 이하에서 첨부 도면 및 실시예를 참조하여 본 개시 내용을 구체적으로 더 설명한다. 본원에서 설명된 특정 실시예는, 본 개시 내용을 제한하는 것이 아니라, 본 개시 내용의 단지 설명하기 위해서 이용된다는 것을 이해하여야 한다.

[0021] 본 개시 내용의 제1 양태는, 리튬 이온 배터리용 복합 캐소드 재료를 제공한다. 캐소드 재료의 코어는 리튬-니켈-코발트-망간 산화물 재료이다. 캐소드 재료의 표면 층은 E 원소가 도핑된 리튬-니켈-코발트 산화물 재료이다. 코어와 표면 층 사이에 전이 층이 있다. 전이 층은 E 원소가 도핑된 리튬-니켈-코발트-망간 산화물 재료이다. 전이 층 내의 E 원소의 함량은, 캐소드 재료의 표면 층으로부터 코어까지의 방향으로 감소되는 경향을 보여 준다.

[0022] 전이 층(E 원소가 도핑된 리튬-니켈-코발트-망간 산화물 재료)의 조성에 대한 일반식은 $Li_{1+m}Ni_{1-x-y-z}Co_xMn_yE_zO_2$ 이고, 여기에서 $0 \leq m \leq 0.1$, $0.01 \leq x \leq 0.1$, $0.01 \leq y \leq 0.1$, 및 $0.01 \leq z \leq 0.1$ 이다. 예를 들어, m은 0, 0.01, ..., 0.09 또는 0.1이고, x는 0, 0.01, ..., 0.09 또는 0.1이고, y는 0, 0.01, ..., 0.09 또는 0.1이고, 그리고 z는 0, 0.01, ..., 0.09 또는 0.1이다.

[0023] E는 Al, Zr, Ti, Y, Ba, 및 Sr 중 하나 이상이다.

[0024] 본 개시 내용의 실시예에 따라, 전이 층의 조성에 대한 일반식은 $Li_{1+m}Ni_{1-x-y-z}Co_xMn_yE_zO_2$ 이고, 여기에서 $0 \leq m \leq 0.05$, $0.02 \leq x \leq 0.06$, $0.02 \leq y \leq 0.06$, 및 $0.02 \leq z \leq 0.06$ 이다.

- [0025] 본 개시 내용의 다른 실시예에 따라, 캐소드 재료는 단결정 재료일 수 있다.
- [0026] 본 개시 내용의 또 다른 실시예에 따라, 전이 층 내의 E 원소의 함량은 감소 경향을 나타낸다. "감소"가 구배적 또는 비-구배적(non-gradient)일 수 있다는 것에 주목하여야 한다.
- [0027] 본 개시 내용의 또 다른 실시예에 따라, 캐소드 재료는 코어-셸-유사 구조로 간주될 수 있다. 즉, 캐소드 재료는, 내측으로부터 외측으로, 순서대로 코어, 전이 층, 및 표면 층을 포함할 수 있다. 그러나, 도핑된 E 원소는 소결 프로세스에서 표면 층(표면)으로부터 벌크 상(전이 층)으로 점진적으로 확산된다. 그에 따라, 코어와 셸 사이에는 명확한 경계가 없으나, 형성된 구조물은, 내측으로부터 외측으로, 순서대로, 리튬-니켈-코발트-망간 산화물 재료, E 원소로 도핑된 리튬-니켈-코발트-망간 산화물 재료, 및 E 원소로 도핑된 리튬-니켈-코발트 산화물 재료이고, 이는 단일 표면 코팅 구조와 여전히 상이하다. 그에 따라, 캐소드 재료는, 사실상 코어-셸 구조와 상이한 일체형 구조인, 코어-셸-유사 구조로 간주될 수 있다.
- [0028] 본 개시 내용의 또 다른 실시예에 따라, 표면 층 내의 E 원소의 함량은 캐소드 재료의 총 중량의 0.5 중량% 내지 8 중량%이다. 전이 층 내의 E 원소의 함량은 캐소드 재료의 총 중량의 0.05 중량% 내지 5 중량%이다. 예를 들어, 표면 층 내의 E 원소의 함량은 캐소드 재료의 총 중량의 0.5 중량%, 0.6 중량%, ..., 7.9 중량% 또는 8 중량%이다. 전이 층 내의 E 원소의 함량은 캐소드 재료의 총 중량의 0.05 중량%, 0.06 중량%, ..., 4.99 중량% 또는 5 중량%이다. 본 개시 내용의 특정 실시예에 따라, 표면 층 내의 E 원소의 함량은 캐소드 재료의 총 중량의 2 중량% 내지 5 중량%이다. 전이 층 내의 E 원소의 함량은 캐소드 재료의 총 중량의 0.1 중량% 내지 2 중량%이다.
- [0029] 본 개시 내용에서, 도핑된 원소는, 코팅 층이 캐소드 재료의 코어에 부가될 때, 소결 프로세스에서 농도 구배의 형태로 리튬-니켈-코발트-망간 산화물 재료의 벌크 상 내로 점진적으로 침투한다. 도핑된 원소는 리튬-니켈-코발트-망간 산화물 재료의 벌크 상 내의 Li/Ni 혼합의 정도를 효과적으로 감소시킬 수 있고, 탈리튬화(delithiation) 및 리튬화 프로세스에서 재료의 c-축의 변화의 정도를 감소시킬 수 있고, 이들 모두는 재료의 격자의 안정성을 개선할 수 있다. 또한, 도핑은 또한 탈리튬화 및 리튬화 프로세스에서 재료 내의 부피 변화를 감소시킬 수 있고 균열을 감소시킬 수 있다. 확산 프로세스에서 형성된 전이 층은 또한 사이클 프로세스에서 내부 층 및 셸 층의 팽창 및 수축에 대한 버퍼를 제공하여, 재료 균열을 방지한다. 결론적으로, 도핑된 원소는 재료 구조를 안정화할 수 있고, 균열을 감소시킬 수 있고, 전해질과의 부반응을 감소시킬 수 있고, 가스 생성을 감소시킬 수 있다.
- [0030] 본 개시 내용의 특정 실시예에 따라, E 원소는 Al이다. 표면 층(NCA)은 안정적인 Al-O 결합으로부터 이점을 가지며, 그러한 결합은 니켈 함량이 많은 재료의 산소 방출 현상을 억제할 수 있고, 그에 따라 적절한 표면 구조 안정성을 갖는 재료를 제공할 수 있다. 코어(NCM)는 많은 니켈 함량(Ni>80%)의 설계를 위한 더 큰 그램 용량(gram capacity)을 갖는다. 또한, 표면 층(NCA)의 보호로 인해서, 니켈 함량이 많은 코어(NCM)는, 층으로부터 압력 층으로의 전이가 없이, 안정적인 층 구조를 항상 유지하고, 그에 의해서 재료의 안정적인 사이클 성능 및 비율 성능을 보장한다. 또한, 소결 프로세스에서 형성된 전이 층(NCMA)은 표면 층 및 코어의 전술한 장점을 가지고, 사이클 프로세스에서 코어 및 표면 층의 팽창 및 수축에 대한 버퍼를 제공하며, 그에 의해서 내부 표면 층이 사이클 프로세스에서의 팽창 및 수축의 차이로 인한 입자 균열 및 성능 저하를 일으키지 않게 보장한다.
- [0031] 본 개시 내용의 다른 실시예에 따라, 코어(리튬-니켈-코발트-망간 산화물 재료)의 조성에 대한 일반식은 $Li_{1+m}Ni_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$ 이고, 여기에서 m, x, 및 y는 전이 층의 조성에 대한 일반식에서 전술한 바와 같이 규정된다. 상세 내용을 여기에서 다시 설명하지 않는다. 본 개시 내용의 특정 실시예에 따라, 리튬-니켈-코발트-망간 산화물 재료(코어) 내의 니켈의 몰랄 함량은 코어의 총 몰랄 양의 80% 이상이다. 본 개시 내용의 특정 예에 따라, 리튬-니켈-코발트-망간 산화물 재료(코어) 내의 니켈의 몰랄 함량은 코어의 총 몰랄 양의 90% 이상이다. 본 개시 내용의 또 다른 실시예에 따라, 리튬-니켈-코발트-망간 산화물 재료(코어)는 1.5 μm 내지 2.5 μm , 예를 들어, 1.5 μm , 1.6 μm , ..., 2.4 μm 또는 2.5 μm 의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 또한, 본 개시 내용의 또 다른 실시예에 따라, 캐소드 재료의 총 중량을 기준으로, 코어의 함량은 80 중량% 내지 98 중량%, 예를 들어, 80 중량%, 80.1 중량%, ..., 97.9 중량% 또는 98 중량%이다. 본 개시 내용의 특정 실시예에 따라, 캐소드 재료의 총 중량을 기준으로, 코어의 함량은 90 중량% 내지 98 중량%이다.
- [0032] 본 개시 내용의 또 다른 실시예에 따라, 표면 층(E 원소가 도핑된 리튬-니켈-코발트 산화물 재료)의 조성에 대한 일반식은 $Li_{1+m}Ni_{1-x-y1}Co_xE_{y1}O_2$ 이고, 여기에서 m 및 x는 전이 층의 조성에 대한 일반식에서 전술한 바와 같이 규정된다. 상세 내용을 여기에서 다시 설명하지 않는다. $0.01 \leq y1 \leq 0.15$ 이다. 예를 들어, y1은 0.01,

0.02, ..., 0.14 또는 0.15이다. 본 발명의 특정 실시예에 따라, $0.05 \leq y1 \leq 0.1$ 이다. 본 발명의 실시예에 따라, E 원소가 도핑된 리튬-니켈-코발트 산화물 재료(표면 층)의 두께는 5 nm 내지 50 nm, 예를 들어, 5 nm, 6 nm, ..., 49 nm 또는 50 nm일 수 있다. 본 발명의 특정 실시예에 따라, E 원소가 도핑된 리튬-니켈-코발트 산화물 재료(표면 층)의 두께는 5 nm 내지 20 nm일 수 있다.

[0033] 본 개시 내용의 다른 실시예에 따라, 캐소드 재료의 총 중량을 기준으로, E 원소가 도핑된 리튬-니켈-코발트 산화물 재료(표면 층)의 함량은 8 중량% 이하, 예를 들어, 1 중량%, 2 중량%, ..., 7 중량% 또는 8 중량%이다. 본 개시 내용의 특정 실시예에 따라, 캐소드 재료의 총 중량을 기준으로, E 원소가 도핑된 리튬-니켈-코발트 산화물 재료(표면 층)의 함량은 1 중량% 내지 2 중량%이다. E 원소가 도핑된 리튬-니켈-코발트 산화물 재료(표면 층)의 비용량이, 니켈 함량이 동일한 리튬-니켈-코발트-망간 산화물 재료(코어)의 비용량보다 작기 때문에, E 원소가 도핑된 리튬-니켈-코발트 산화물 재료의 과다하게 많은 함량은 재료의 전체적인 비용량에 기여하지 않는다. 그에 따라, 본 개시 내용의 캐소드 재료의 표면 층은 비교적 많은 함량의 알루미늄을 갖는 재료이다. 코어 방향으로, 알루미늄의 함량은 구배로 감소된다. 본 개시 내용에서, E 원소가 도핑된 리튬-니켈-코발트 산화물 재료의 함량은 전술한 범위 내에서 제한되고, 그에 따라 재료가 큰 용량 및 적절한 안정성 모두를 갖는 것을 보장한다.

[0034] 본 개시 내용의 또 다른 실시예에 따라, E 원소가 도핑된 리튬-니켈-코발트-망간 산화물 재료(전이 층)는 5 nm 내지 200 nm, 예를 들어, 5 nm, 6 nm, ..., 199 nm 또는 200 nm의 두께를 가질 수 있다. 본 개시 내용의 특정 실시예에 따라, E 원소가 도핑된 리튬-니켈-코발트-망간 산화물 재료(전이 층)는 5 nm 내지 50 nm의 두께를 갖는다. 본 발명의 또 다른 실시예에 따라, 캐소드 재료의 총 중량을 기준으로, 전이 층의 함량은 0.5 중량% 내지 12 중량%, 예를 들어 0.5 중량%, 0.6 중량%, ..., 11.9 중량% 또는 12 중량%이다. 본 개시 내용의 특정 실시예에 따라, 캐소드 재료의 총 중량을 기준으로, 전이 층의 함량은 1 중량% 내지 5 중량%이다.

[0035] 본 개시 내용의 또 다른 실시예에 따라, 캐소드 재료는 일차 입자 또는 일차 입자의 응집에 의해서 형성된 이차 입자일 수 있다. 본 개시 내용에서, 달리 특정되지 않는 한, 캐소드 재료는 단결정의 형태이다. 그러나, 적은 수의 작은 단결정, 예를 들어 2개의 단결정, 3개의 단결정, 또는 4개의 단결정이 함께 합쳐 질 수 있다. 본 개시 내용의 실시예에 따라, 일차 입자는 1.5 μm 내지 2.5 μm 의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 예를 들어, 일차 입자는 1.5 μm , 1.6 μm , ..., 2.4 μm 또는 2.5 μm 의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 이차 입자는 4.1 μm 내지 4.3 μm 의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 예를 들어, 이차 입자는 4.1 μm , 4.2 μm , 또는 4.3 μm 의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 본 개시 내용의 특정 실시예에 따라, 캐소드 재료는 단결정 재료이다.

[0036] 본 개시 내용의 다른 실시예에 따라, 캐소드 재료의 표면 상의 리튬 수산화물의 함량은 1100 ppm 미만일 수 있고, 캐소드 재료의 표면 상의 리튬 탄산염의 함량은 1750 ppm 미만일 수 있다.

[0037] 본 개시 내용에서, 캐소드 재료의 표면 상의 리튬 수산화물의 함량 및 리튬 탄산염의 함량은 전술한 범위 내에서 제어되고, 그에 따라 캐소드 재료는 적절한 표면 안정성을 가질 수 있고, 그에 의해서 재료의 저장 프로세스를 촉진할 수 있고 고온 사이클의 안정성을 유지하는데 도움을 줄 수 있다.

[0038] 본 개시 내용의 실시예에 따라, 캐소드 재료를 제조하기 위한 방법이:

[0039] (a) 니켈-코발트-망간 삼원계 수산화물 전구체를 공동-침전시키기(co-precipitate) 위해서, 니켈 염, 코발트 염, 및 망간 염을 포함하는 수성 용액 시스템의 pH 값을 조정하는 단계;

[0040] (b) 공동-침전시켜 니켈, 코발트, 및 E 원소로 코팅된 니켈-코발트-망간 삼원계 수산화물 전구체를 형성하기 위해서, 니켈 염, 코발트 염, 및 E 원소를 함유하는 염을 계속 첨가하고 pH 값을 조정하는 단계; 및

[0041] (c) 니켈, 코발트, 및 E 원소로 코팅된 니켈-코발트-망간 삼원계 수산화물 전구체를 리튬 수산화물과 혼합하고, 소결, 분쇄, 및 물을 이용한 세척을 실시하여 리튬 이온 배터리용 복합 캐소드 재료를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0042] 본 개시 내용의 특정 실시예에 따라, 단계(a)의 pH 값은 단계(b)의 pH 값과 동일하거나 상이할 수 있다. 단계(a) 및 단계(b)의 pH 값은 각각 10 내지 12일 수 있다. 예를 들어, pH 값은 각각 10, 10.1, ..., 11.9 또는 12이다.

[0043] 본 개시 내용의 다른 특정 실시예에 따라, 단계(c)에서, 소결 온도는 800 $^{\circ}\text{C}$ 내지 950 $^{\circ}\text{C}$ 일 수 있고, 시간은 5 h 내지 15 h이고, 가열율은 2 $^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 내지 10 $^{\circ}\text{C}/\text{분}$ 일 수 있다. 예를 들어, 소결 온도는 800 $^{\circ}\text{C}$, 801 $^{\circ}\text{C}$, ..., 949 $^{\circ}\text{C}$ 또는 950 $^{\circ}\text{C}$ 이다. 시간은 5 h, 5.1 h, ..., 14.9 h 또는 15h이다. 가열율은 2 $^{\circ}\text{C}/\text{분}$, 2.1 $^{\circ}\text{C}/\text{분}$,

..., 9.9 °C/분 또는 10 °C/분이다. 본 개시 내용에서, 소결 온도는 비교적 높고, 이는 삼원계 재료의 통상적인 코팅 및 소결에서의 소결 온도와 상이하다. 이러한 온도에서, 산화물은 재료의 표면 상에서 균일한 코팅 층을 형성할 수 있다. 또한, 열 확산의 영향으로 인해서, 코팅된 산화물 내의 금속 원소의 일부가 도핑 형태로 코어의 재료(리튬-니켈-코발트-망간 산화물 재료)의 격자에 진입하고, 최종적으로 리튬-니켈-코발트-망간 산화물 재료, E 원소로 도핑된 리튬-니켈-코발트-망간 산화물 재료, 및 E 원소로 도핑된 리튬-니켈-코발트 산화물 재료의 다수-레벨 구조(NCM/NCMA/NCA)가 얻어진다.

[0044] 본 개시 내용의 또 다른 특정 실시예에 따라, 니켈 염은 니켈 황산염, 니켈 질산염, 및 니켈 아세테이트 중 하나 이상이다. 본 발명의 특정 실시예에 따라, 니켈 염은 니켈 황산염이다. 코발트 염은 코발트 황산염, 코발트 질산염, 및 코발트 아세테이트 중 하나 이상이다. 본 발명의 특정 실시예에 따라, 코발트 염은 코발트 황산염이다. 망간 염은 망간 황산염, 망간 질산염, 및 망간 아세테이트 중 하나 이상이다. 본 발명의 특정 실시예에 따라, 망간 염은 망간 황산염이다.

[0045] 본 개시 내용의 또 다른 특정 실시예에 따라, E 원소를 함유하는 금속 산화물은 Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, Y₂O₃, BaO 또는 SrO일 수 있다.

[0046] 본 개시 내용의 또 다른 특정 실시예에 따라, 단계(c), 사이클론 밀(cyclone mill)을 이용하여 분쇄를 수행할 수 있다. 분쇄가 특정 정도까지 수행되지만 한다면, 분쇄 후의 입자 크기는 구체적으로 제한되지 않는다. 또한, 물을 이용한 세척은 구체적으로 제한되지 않고, 당업자에게 알려진 조건 하에서 수행될 수 있다.

[0047] 본 개시 내용의 다른 실시예에 따라, 캐소드 재료를 제조하기 위한 방법은:

[0048] (d) 니켈-코발트-망간 삼원계 수산화물 전구체를 제조하기 위한 공동-침전 반응 위해서, 니켈 염, 코발트 염, 및 망간 염을 포함하는 수성 용액 시스템에 침전제(precipitant)를 액적 방식(dropwise)으로 첨가하는 단계;

[0049] (e) 니켈-코발트-망간 삼원계 수산화물 전구체를 리튬 수산화물과 혼합하고, 하소, 분쇄, 및 물을 이용한 세척을 수행하여 리튬-니켈-코발트-망간 산화물 재료를 제조하는 단계; 및

[0050] (f) 리튬-니켈-코발트-망간 산화물 재료를 E 원소를 포함하는 금속 산화물, 니켈-코발트 이원계 수산화물 전구체, 및 LiOH와 기계적으로 혼합하고, 하소를 수행하여 리튬 이온 배터리를 위한 복합 캐소드 재료를 제조하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0051] 본 개시 내용의 특정 실시예에 따라, 단계(d) 및 단계(f)에서, 니켈 염, 코발트 염, 망간 염, 및 E 원소를 포함하는 금속 산화물은 전술한 바와 같다. 상세 내용을 여기에서 다시 설명하지 않는다.

[0052] 본 개시 내용의 다른 특정 실시예에 따라, 단계(d)에서, 침전제는 나트륨 수산화물 및/또는 수성-암모니아일 수 있다. 또한, 본 개시 내용에서, 나트륨 수산화물 용액 및 암모니아가, 공동-침전 반응을 위해서, 니켈 염, 코발트 염, 및 망간 염을 포함하는 수성 용액에 액적 방식으로 첨가된다. 침전물이 침전된 후에, 침전물을 필터링하고, 세척하고, 그리고 건조하여 삼원계 재료를 제조하기 위한 전구체, 즉 니켈-코발트-망간 삼원계 수산화물 전구체를 획득한다. 그러나, 필터링, 세척, 및 건조는 구체적으로 제한되지 않고, 당업자에게 알려진 조건 하에서 수행될 수 있다.

[0053] 본 개시 내용의 또 다른 특정 실시예에 따라, 나트륨 수산화물 용액의 몰랄 농도는 0.1 mol/L 내지 1 mol/L일 수 있고, 수성-암모니아의 몰랄 농도는 0.1 mol/L 내지 1 mol/L일 수 있다. 예를 들어, 나트륨 수산화물 용액의 몰랄 농도는 0.1 mol/L, 0.2 mol/L, ..., 0.9 mol/L 또는 1 mol/L일 수 있다. 암모니아의 몰랄 농도는 0.1 mol/L, 0.2 mol/L, ..., 0.9 mol/L 또는 1 mol/L일 수 있다. 또한 물은 구체적으로 제한되지 않는다. 본 개시 내용의 특정 예에 따라, 물은 탈이온수이다.

[0054] 본 개시 내용의 또 다른 특정 실시예에 따라, 단계(f)에서, 하소 온도는 800 °C 내지 950 °C일 수 있고, 시간은 8 h 내지 15 h이고, 가열율은 2 °C/분 내지 10 °C/분일 수 있다. 예를 들어, 하소 온도는 800 °C, 801 °C, ..., 949 °C 또는 950 °C이고, 시간은 8 h, 8.1 h, ..., 14.9 h, 및 15 h이고, 가열율은 2 °C/분, 2.1 °C/분, ..., 9.9 °C/분 또는 10 °C/분이다.

[0055] 또한, 본 개시 내용의 또 다른 특정 실시예에 따라, 단계(f)에서, 기계적 혼합은 볼 밀링 방식으로 수행될 수 있고, 볼 밀링은 이하의 조건을 포함할 수 있다: 회전 속력은 200 rpm 내지 600 rpm이고, 시간은 2 h 내지 4 h이다. 예를 들어, 회전 속력은 200 rpm, 210 rpm, ..., 590 rpm 또는 600 rpm이고, 시간은 2 h, 2.1 h, ..., 3.9 h 또는 4 h이다.

- [0056] 본 개시 내용의 제2 양태는, 캐소드 및 애노드를 포함하는, 리튬 이온 배터리를 제공한다. 캐소드는 전술한 리튬 이온 배터리용 복합 캐소드 재료의 이용에 의해서 제조된다. 캐소드는, 전술한 캐소드 재료를 도전제 (conductive agent) 및 결합제와 혼합하여 슬러리를 획득하는 것 그리고 슬러리를 알루미늄 호일 상에 코팅하는 것에 의해서 제조된다. 당업자가, 실제 요건에 따라, 도전제, 결합제, 및 그 혼합비를 선택할 수 있다는 것에 주목하여야 한다. 상세 내용을 여기에서 다시 설명하지 않는다.
- [0057] 본 개시 내용의 실시예에 따라, 애노드는, 인공 그래파이트를 결합제와 혼합하여 슬러리를 획득하는 것 그리고 슬러리를 구리 호일 상에 코팅하는 것에 의해서 얻어진다. 당업자가, 실제 요건에 따라, 애노드를 제조하기 위한 결합제 및 결합제와 인공 그래파이트의 혼합비를 선택할 수 있다는 것에 주목하여야 한다. 상세 내용을 여기에서 다시 설명하지 않는다. 본 개시 내용의 리튬 이온 배터리는 고체 리튬 이온 배터리 또는 액체 리튬 이온 배터리를 포함한다. 액체 리튬 이온 배터리의 경우에, 배터리 코어를 획득하기 위해서 양극 및 음극 시트 및 멤브레인을 권취 방식으로 제조할 필요가 있고, 배터리는 배터리 코어를 배터리 케이스 내에 투입하는 동작, 베이킹하는 동작, 전해질을 충전하는 동작, 용접 및 밀봉하는 동작, 화학 형성(chemical formation) 동작, 및 시효처리 동작을 통해서 획득된다.
- [0058] 본 개시 내용의 제3 양태는, 전술한 리튬 이온 배터리를 포함하는, 차량을 제공한다.
- [0059] 이하에서, 특정 실시예를 참조하여 본 개시 내용을 설명한다. 이러한 실시예가 단지 예시적인 것이고 본 개시 내용을 어떠한 방식으로든 제한하고자 하지 않는다는 것에 주목하여야 한다.
- [0060] 이하에서 실시예 및 대조예는 다음과 같다:
- [0061] 1. 캐소드 재료의 그램 용량: 2.5 V 내지 4.25 V의 전압 범위 내에서, 재료를 1/3 C의 일정 전류 및 일정 전압에서 4.25 V로 충전하고, 일정 전압에서의 충전 중에 컷-오프 전류는 0.05 C이다.
- [0062] 2. 사이클 성능: 1C/1C 사이클 테스트를 2.5 V 내지 4.25 V의 전압 범위 내에서 45 °C에서 배터리에서 수행한다. 배터리를 먼저 1 C의 일정 전류에서 4.25 V까지 충전하고, 이어서 일정 전압에서 충전하고, 그리고 컷-오프 전류는 0.2 C이다. 비교를 위해서, 500번의 사이클 후의 용량 유지율을 취한다.
- [0063] 3. 저장 성능: 저장 실험을 60일 동안 60 °C에서 배터리에서 수행하여, 배터리의 용량 유지율 및 복원율, 그리고 DCIR 변화율 및 두께의 변화를 확인하기 위한 비교를 수행한다.
- [0064] 4. XRD을 이용하여 I(003)/I(104) 비율을 테스트하고, 여기에서 XRD은 Bruker로부터 구매하였고, 모델은 Bruker D8이다.
- [0065] 실시예 1
- [0066] 실시예는 본 개시 내용의 방법의 이용에 의해서 제조된 캐소드 재료를 설명하기 위한 것이다.
- [0067] (1) 니켈 황산염, 코발트 황산염, 및 망간 황산염을 탈이온수 내에 용해시킨다. 니켈 황산염, 코발트 황산염, 및 망간 황산염의 총 몰랄 농도는 1 M이다. 니켈 대 코발트 대 망간의 몰랄비는 9:1:1이다. 나트륨 수산화물 용액 및 암모니아를 액적 방식으로 전술한 용액에 동시에 첨가한다. 용액의 pH를 11로 조정한다. 침전물이 침전된 후에, 니켈-코발트-망간 삼원계 수산화물 전구체가 얻어진다. 나트륨 수산화물의 농도는 0.5 M이고, 암모니아의 농도는 0.5 M이다.
- [0068] (2) 니켈 황산염, 코발트 황산염, 및 알루미늄 황산염의 용액을 앞서 획득된 전구체의 용액에 계속 첨가한다. 용액 내의 니켈, 코발트, 및 알루미늄의 총 몰랄 농도는 1 M이다. 니켈 대 코발트 대 알루미늄의 몰랄비는 80:5:15이다. 니켈, 코발트, 및 알루미늄 석출물이 앞서 획득된 니켈-코발트-망간 삼원계 수산화물 전구체의 표면 상에 코팅되도록, pH를 제어한다. 획득된 석출물을 상온에서 12 h 동안 시효 처리한다. 석출물을 원심분리하고, 탈이온수로 3차례 또는 4차례 세척하고, 이어서 70 °C에서 진공 건조하여 전구체를 획득한다.
- [0069] (3) 앞서 획득된 전구체를 리튬 수산화물과 혼합하고(리튬의 몰랄 양은 금속의 몰랄 양보다 5% 더 많다), 혼합물을 산소 대기 내에서 소결한다. 혼합물을 5 °C/분의 비율로 875 °C까지 가열하고, 10 h 동안 온도를 유지하고, 이어서 자연 냉각시킨다. 소결된 샘플을 분쇄하고 체 작업(sieve)하여, 최종 생성물을 획득한다. 325-메시의 체가 이용된다. 소결 온도가 비교적 높기 때문에, 산화물이 재료의 표면 상에서 균일한 코팅 층(NCA)을 형성할 수 있다. 열적 확산의 영향으로 인해서, 표면 상의 Al 원소가 도핑의 형태로 NCM 재료의 격자에 진입한다. Al 원소의 함량은 표면 층으로부터 코어까지의 방향으로 감소된다. 결국, NCM/NCMA/NCA의 다수-레벨 구조 단결정 나노입자가 얻어진다.

- [0070] 전술한 실험 조건의 이용으로:
- [0071] 제조된 캐소드 재료는 평균 입자 크기가 2.2 μm 인 타원형 단결정 재료이다. 표면 층 내의 Al 원소의 함량은 캐소드 재료의 총 중량의 3 중량%이다. 전이 층 내의 Al 원소의 함량은 캐소드 재료의 총 중량의 1.5 중량%이다. 전이 층 내의 Al 원소의 함량은, 캐소드 재료의 표면 층으로부터 코어까지의 방향으로 감소되는 경향을 보여 준다.
- [0072] 캐소드 재료의 총 중량을 기준으로, 표면 층의 함량은 2.5 중량%이고, 전이 층의 함량은 6.5 중량%이며, 코어의 함량은 91 중량%이다.
- [0073] NCM는 $\text{Li}_{1+m}\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 이다. NCA는 $\text{Li}_{1+m}\text{Ni}_{1-x-y_1}\text{Co}_x\text{Al}_{y_1}\text{O}_2$ 이다. $0.01 \leq y_1 \leq 0.15$ 이다. NCMA는 $\text{Li}_{1+m}\text{Ni}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 이다. $0 \leq m \leq 0.1$, $0.01 \leq x \leq 0.05$, $0.01 \leq y \leq 0.05$, 및 $0.01 \leq z \leq 0.1$ 이다. NCM의 평균 입자 크기는 2.2 μm 이다. NCA의 두께는 약 20 nm이다. NCMA의 두께는 약 40 nm이다.
- [0074] 결과적으로, 제조된 캐소드 재료의 성능을 도 1 및 표 2에 기재된 바와 같이 테스트하였다. 표 1은 캐소드 재료의 표면 상의 유리 리튬의 함량을 나타내고, 표 2는 I(003)/I(104) 비율을 도시한다.
- [0075] 또한, 도 2는 본 개시 내용을 이용하여 제조된 리튬 이온 배터리용 복합 캐소드 재료의 횡단면의 개략도이고, 즉 실시예 1의 방법에 따라 제조된 NCM/NCMA/NCA 복합 재료의 단결정 입자의 횡단면의 개략도이다. 외부 층 내의 검은색 부분은 NCA를 나타내고, 중간 백색 부분은 NCM을 나타내며, 표면 층으로부터 코어까지 검은색으로부터 백색으로의 변화는 Al 원소의 함량 감소를 나타낸다.
- [0076] 실시예 2
- [0077] 실시예는 본 개시 내용의 방법의 이용에 의해서 제조된 캐소드 재료를 설명하기 위한 것이다.
- [0078] 캐소드 재료는 실시예 1의 방법과 동일한 방법에 따라 제조된다. 차이는, 캐소드 재료의 표면 층 및 전이 층의 일반식에서의 알루미늄이 지르코늄으로 대체된 것, 그리고 니켈 황산염, 코발트 황산염, 망간 황산염, 리튬 수산화물, 및 지르코늄의 이용이 변화된 것이고, 그에 따라 다음과 같이 된다:
- [0079] 제조된 캐소드 재료는 평균 입자 크기가 2.1 μm 인 타원형 단결정 재료이다. 표면 층 내의 Zr 원소의 함량은 캐소드 재료의 총 중량의 4 중량%이다. 전이 층 내의 Zr 원소의 함량은 캐소드 재료의 총 중량의 2 중량%이다. 전이 층 내의 Zr 원소의 함량은, 캐소드 재료의 표면 층으로부터 코어까지의 방향으로 감소되는 경향을 보여 준다.
- [0080] 캐소드 재료의 총 중량을 기준으로, 표면 층의 함량은 2.5 중량%이고, 전이 층의 함량은 6.5 중량%이며, 코어의 함량은 91 중량%이다.
- [0081] NCM는 $\text{Li}_{1+m}\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 이다. NCA는 $\text{Li}_{1+m}\text{Ni}_{1-x-y_1}\text{Co}_x\text{Zr}_{y_1}\text{O}_2$ 이다. $0.01 \leq y_1 \leq 0.15$ 이다. NCMA는 $\text{Li}_{1+m}\text{Ni}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Zr}_z\text{O}_2$ 이다. $0 \leq m \leq 0.1$, $0.01 \leq x \leq 0.05$, $0.01 \leq y \leq 0.05$, 및 $0.01 \leq z \leq 0.1$ 이다. NCM의 평균 입자 크기는 2.2 μm 이다. NCA의 두께는 약 20 nm이다. NCMA의 두께는 약 40 nm이다.
- [0082] 결과적으로, 제조된 캐소드 재료의 성능을 도 1 및 표 2에 기재된 바와 같이 테스트하였다. 표 1은 캐소드 재료의 표면 상의 유리 리튬의 함량을 나타내고, 표 2는 I(003)/I(104) 비율을 도시한다.
- [0083] 실시예 3
- [0084] 실시예는 본 개시 내용의 방법의 이용에 의해서 제조된 캐소드 재료를 설명하기 위한 것이다.
- [0085] 캐소드 재료는 실시예 1의 방법과 동일한 방법에 따라 제조된다. 차이는, 캐소드 재료의 표면 층 및 전이 층의 일반식에서의 알루미늄이 스트론튬으로 대체된 것, 그리고 그에 따라 니켈 황산염, 코발트 황산염, 망간 황산염, 나트륨 수산화물, 암모니아, 리튬 수산화물, 및 스트론튬의 이용이 변화되는 것이고, 그에 따라 다음과 같이 된다:
- [0086] 제조된 캐소드 재료는 평균 입자 크기가 2.0 μm 인 타원형 단결정 재료이다. 표면 층 내의 Sr 원소의 함량은 캐소드 재료의 총 중량의 4 중량%이다. 전이 층 내의 Sr 원소의 함량은 캐소드 재료의 총 중량의 2 중량%이다. 전이 층 내의 Sr 원소의 함량은, 캐소드 재료의 표면 층으로부터 코어까지의 방향으로 감소되는 경향을 보여 준다.

- [0087] 캐소드 재료의 총 중량을 기준으로, 표면 층의 함량은 2.5 중량%이고, 전이 층의 함량은 6.5 중량%이며, 코어의 함량은 91 중량%이다.
- [0088] NCM는 $Li_{1+m}Ni_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$ 이다. NCA는 $Li_{1+m}Ni_{1-x-y_1}Co_xSr_{y_1}O_2$ 이다. $0.01 \leq y_1 \leq 0.15$ 이다. NCMA는 $Li_{1+m}Ni_{1-x-y-z}Co_xMn_ySr_zO_2$ 이다. $1 \leq m \leq 1.1$, $0.01 \leq x \leq 0.05$, $0.01 \leq y \leq 0.05$, 및 $0.01 \leq z \leq 0.1$ 이다. NCM의 평균 입자 크기는 2.0 μm 이다. NCA의 두께는 약 20 nm이다. NCMA의 두께는 약 40 nm이다.
- [0089] 결과적으로, 제조된 캐소드 재료의 성능을 도 1 및 표 2에 기재된 바와 같이 테스트하였다. 표 1은 캐소드 재료의 표면 상의 유리 리튬의 함량을 나타내고, 표 2는 I(003)/I(104) 비율을 도시한다.
- [0090] 실시예 4
- [0091] 실시예는 본 개시 내용의 방법의 이용에 의해서 제조된 캐소드 재료를 설명하기 위한 것이다.
- [0092] 캐소드 재료는 실시예 1의 방법과 동일한 방법에 따라 제조된다. 차이는, 캐소드 재료의 표면 층 및 전이 층의 일반식 내의 알루미늄의 함량이 감소된다는 것이고, 그에 따라 다음과 같이 된다:
- [0093] 표면 층 내의 Al 원소의 함량은 캐소드 재료의 총 중량의 1.5 중량%이다. 전이 층 내의 Al 원소의 함량은 캐소드 재료의 총 중량의 0.8 중량%이다. 전이 층 내의 Al 원소의 함량은, 캐소드 재료의 표면 층으로부터 코어까지의 방향으로 감소되는 경향을 보여 준다.
- [0094] 캐소드 재료의 총 중량을 기준으로, 표면 층의 함량은 2.5 중량%이고, 전이 층의 함량은 6.5 중량%이며, 코어의 함량은 91 중량%이다.
- [0095] NCM는 $Li_{1+m}Ni_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$ 이다. NCA는 $Li_{1+m}Ni_{1-x-y_1}Co_xAl_{y_1}O_2$ 이다. $0.01 \leq y_1 \leq 0.15$ 이다. NCMA는 $Li_{1+m}Ni_{1-x-y-z}Co_xMn_yAl_zO_2$ 이다. $0 \leq m \leq 0.1$, $0.01 \leq x \leq 0.05$, $0.01 \leq y \leq 0.05$, 및 $0.01 \leq z \leq 0.1$ 이다. NCM의 평균 입자 크기는 2.2 μm 이다. NCA의 두께는 약 20 nm이다. NCMA의 두께는 약 40 nm이다.
- [0096] 결과적으로, 제조된 캐소드 재료의 성능을 도 1 및 표 2에 기재된 바와 같이 테스트하였다. 표 1은 캐소드 재료의 표면 상의 유리 리튬의 함량을 나타내고, 표 2는 I(003)/I(104) 비율을 도시한다.
- [0097] 실시예 5
- [0098] 실시예는 본 개시 내용의 방법의 이용에 의해서 제조된 캐소드 재료를 설명하기 위한 것이다.
- [0099] 캐소드 재료는 실시예 1의 방법과 동일한 방법에 따라 제조된다. 차이는, 캐소드 재료의 표면 층 및 전이 층의 일반식 내의 알루미늄의 함량이 감소된다는 것이고, 그에 따라 다음과 같이 된다:
- [0100] 표면 층 내의 Al 원소의 함량은 캐소드 재료의 총 중량의 4 중량%이다. 전이 층 내의 Al 원소의 함량은 캐소드 재료의 총 중량의 2 중량%이다. 전이 층 내의 Al 원소의 함량은, 캐소드 재료의 표면 층으로부터 코어까지의 방향으로 감소되는 경향을 보여 준다.
- [0101] 캐소드 재료의 총 중량을 기준으로, 표면 층의 함량은 3.5 중량%이고, 전이 층의 함량은 5.5 중량%이며, 코어의 함량은 91 중량%이다.
- [0102] NCM는 $Li_{1+m}Ni_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$ 이다. NCA는 $Li_{1+m}Ni_{1-x-y_1}Co_xAl_{y_1}O_2$ 이다. $0.01 \leq y_1 \leq 0.15$ 이다. NCMA는 $Li_{1+m}Ni_{1-x-y-z}Co_xMn_yAl_zO_2$ 이다. $0 \leq m \leq 0.1$, $0.01 \leq x \leq 0.05$, $0.01 \leq y \leq 0.05$, 및 $0.01 \leq z \leq 0.1$ 이다. NCM의 평균 입자 크기는 2.2 μm 이다. NCA의 두께는 약 20 nm이다. NCMA의 두께는 약 40 nm이다.
- [0103] 결과적으로, 제조된 캐소드 재료의 성능을 도 1 및 표 2에 기재된 바와 같이 테스트하였다. 표 1은 캐소드 재료의 표면 상의 유리 리튬의 함량을 나타내고, 표 2는 I(003)/I(104) 비율을 도시한다.
- [0104] 실시예 6
- [0105] 실시예는 본 개시 내용의 방법의 이용에 의해서 제조된 캐소드 재료를 설명하기 위한 것이다.
- [0106] 캐소드 재료는 실시예 1의 방법과 동일한 방법에 따라 제조된다. 차이는, 도핑 및 코팅 원소가 변화없이 유지되고, 단계(1)에서 삼원계 전구체 내의 니켈 함량이 95 몰%로 변화된다는 것이다.
- [0107] 표면 층 내의 Al 원소의 함량은 캐소드 재료의 총 중량의 3 중량%이다. 전이 층 내의 Al 원소의 함량은 캐소드 재료의 총 중량의 1.5 중량%이다. 전이 층 내의 Al 원소의 함량은, 캐소드 재료의 표면 층으로부터 코어까지의

방향으로 감소되는 경향을 보여 준다.

- [0108] 캐소드 재료의 총 중량을 기준으로, 표면 층의 함량은 3 중량%이고, 전이 층의 함량은 5.5 중량%이며, 코어의 함량은 91.5 중량%이다.
- [0109] NCM는 $Li_{1+m}Ni_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$ 이다. NCA는 $Li_{1+m}Ni_{1-x-y_1}Co_xAl_{y_1}O_2$ 이다. $0.01 \leq y_1 \leq 0.15$ 이다. NCMA는 $Li_{1+m}Ni_{1-x-y-z}Co_xMn_yAl_zO_2$ 이다. $0 \leq m \leq 0.1$, $0.01 \leq x \leq 0.05$, $0.01 \leq y \leq 0.05$, 및 $0.01 \leq z \leq 0.1$ 이다. NCM의 평균 입자 크기는 $2.2 \mu m$ 이다. NCA의 두께는 약 20 nm이다. NCMA의 두께는 약 40 nm이다.
- [0110] 결과적으로, 제조된 캐소드 재료의 성능을 도 1 및 표 2에 기재된 바와 같이 테스트하였다. 표 1은 캐소드 재료의 표면 상의 유리 리튬의 함량을 나타내고, 표 2는 I(003)/I(104) 비율을 도시한다.
- [0111] 실시예 7
- [0112] 실시예는 본 개시 내용의 방법의 이용에 의해서 제조된 캐소드 재료를 설명하기 위한 것이다.
- [0113] 캐소드 재료는 실시예 1의 방법과 동일한 방법에 따라 제조된다. 차이는, 캐소드 재료의 표면 층 및 전이 층의 일반식 내의 알루미늄이 알루미늄 및 지르코늄의 혼합물로 대체된다는 것이고, 그에 따라 다음과 같이 된다:
- [0114] 표면 층 내의 Al 원소 및 Zr 원소의 총 함량은 캐소드 재료의 총 중량의 3 중량%이다. 전이 층 내의 Al 원소 및 Zr 원소의 총 함량은 캐소드 재료의 총 중량의 1.5 중량%이다. 전이 층 내의 Al 원소 및 Zr 원소의 총 함량은, 캐소드 재료의 표면 층으로부터 코어까지의 방향으로 감소되는 경향을 보여 준다.
- [0115] 캐소드 재료의 총 중량을 기준으로, 표면 층의 함량은 2.5 중량%이고, 전이 층의 함량은 5.5 중량%이며, 코어의 함량은 91 중량%이다.
- [0116] NCM는 $Li_{1+m}Ni_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$ 이다. NCA는 $Li_{1+m}Ni_{1-x-y_1}Co_xA_{y_1}O_2$ 이다. $0.01 \leq y_1 \leq 0.15$ 이다. NCMA는 $Li_{1+m}Ni_{1-x-y-z}Co_xMn_yA_zO_2$ 이다. $0 \leq m \leq 0.1$, $0.01 \leq x \leq 0.05$, $0.01 \leq y \leq 0.05$, 및 $0.01 \leq z \leq 0.1$ 이다. A는 Zr 및 Al을 나타낸다. Al 대 Zr의 질량비는 2:3이다. NCM의 평균 입자 크기는 $2.2 \mu m$ 이다. NCA의 두께는 약 20 nm이다. NCMA의 두께는 약 40 nm이다.
- [0117] 결과적으로, 제조된 캐소드 재료의 성능을 도 1 및 표 2에 기재된 바와 같이 테스트하였다. 표 1은 캐소드 재료의 표면 상의 유리 리튬의 함량을 나타내고, 표 2는 I(003)/I(104) 비율을 도시한다.
- [0118] 실시예 8
- [0119] 실시예는 본 개시 내용의 방법의 이용에 의해서 제조된 캐소드 재료를 설명하기 위한 것이다.
- [0120] 캐소드 재료는 실시예 1의 방법과 동일한 방법에 따라 제조된다. 차이는, 단계(3)에서, 하소 온도가 850 °C라는 것이다.
- [0121] 표면 층 내의 Al 원소의 함량은 캐소드 재료의 총 중량의 2 중량%이다. 전이 층 내의 Al 원소의 함량은 캐소드 재료의 총 중량의 1 중량%이다. 전이 층 내의 Al 원소의 함량은, 캐소드 재료의 표면 층으로부터 코어까지의 방향으로 감소되는 경향을 보여 준다.
- [0122] 캐소드 재료의 총 중량을 기준으로, 표면 층의 함량은 2.5 중량%이고, 전이 층의 함량은 6.5 중량%이며, 코어의 함량은 91 중량%이다.
- [0123] NCM는 $Li_{1+m}Ni_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$ 이다. NCA는 $Li_{1+m}Ni_{1-x-y_1}Co_xAl_{y_1}O_2$ 이다. $0.01 \leq y_1 \leq 0.15$ 이다. NCMA는 $Li_{1+m}Ni_{1-x-y-z}Co_xMn_yAl_zO_2$ 이다. $0 \leq m \leq 0.1$, $0.01 \leq x \leq 0.05$, $0.01 \leq y \leq 0.05$, 및 $0.01 \leq z \leq 0.1$ 이다. NCM의 평균 입자 크기는 $2.2 \mu m$ 이다. NCA의 두께는 약 20 nm이다. NCMA의 두께는 약 40 nm이다.
- [0124] 결과적으로, 제조된 캐소드 재료의 성능을 도 1 및 표 2에 기재된 바와 같이 테스트하였다. 표 1은 캐소드 재료의 표면 상의 유리 리튬의 함량을 나타내고, 표 2는 I(003)/I(104) 비율을 도시한다.
- [0125] 대조예 1
- [0126] 캐소드 재료는 실시예 1의 방법과 동일한 방법에 따라 제조된다. 차이는, 제조 프로세스에서 코팅 동작이 없다는 것이다. 즉, 리튬-니켈-코발트-망간 산화물 재료가 대조예 1에서 제조된다.

- [0127] 제조된 캐소드 재료는 평균 입자 크기가 2.0 μm 인 타원형 단결정 재료이다.
- [0128] 결과적으로, 제조된 캐소드 재료의 성능을 도 1 및 표 2에 기재된 바와 같이 테스트하였다. 표 1은 캐소드 재료의 표면 상의 유리 리튬의 함량을 나타내고, 표 2는 I(003)/I(104) 비율을 도시한다.
- [0129] 또한, 도 1은 대조예 1 및 실시예 1에 따라 제조된 캐소드 재료의 사이클 성능의 비교도이다. 곡선 1은 45 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 실시예 1에 따라 제조된 NCM/NCMA/NCA 복합 재료의 사이클 성능을 도시한다. 곡선 2는 45 $^{\circ}\text{C}$ 에서 대조예 1에 따라 제조된 표면 코팅이 없는 NCM의 사이클 성능을 도시한다. 도 1에서 확인될 수 있는 바와 같이, 본 개시 내용의 NCM/NCMA/NCA 복합 재료는 더 안정적인 사이클 성능을 갖는다.
- [0130] 대조예 2
- [0131] 캐소드 재료는 실시예 1의 방법과 동일한 방법에 따라 제조된다. 차이는, 망간 황산염이 알루미늄 황산염으로 대체된다는 것이다. 즉, 리튬-니켈-코발트-알루미늄 산화물 재료가 제조된다.
- [0132] 제조된 캐소드 재료는 평균 입자 크기가 2.0 μm 인 타원형 단결정 재료이다.
- [0133] 결과적으로, 제조된 캐소드 재료의 성능을 도 1 및 표 2에 기재된 바와 같이 테스트하였다. 표 1은 캐소드 재료의 표면 상의 유리 리튬의 함량을 나타내고, 표 2는 I(003)/I(104) 비율을 도시한다.
- [0134] 대조예 3
- [0135] 캐소드 재료는 실시예 1의 방법과 동일한 방법에 따라 제조된다. 차이는, NCM 및 NCA가 별도로 합성되고 이어서 혼합되며, NCA가 NCM의 표면 상으로 코팅된다는 것이다.
- [0136] NCM 및 NCA는 실시예 1 및 대조예 2에 따른 방법을 이용하여 각각 제조되고, 이어서 특정 비율(혼합물 내의 알루미늄의 함량은 실시예 1의 함량과 동일하다)로 볼 밀링 방식으로 혼합되고, 혼합물을 특정 온도에서 소결하여 NCM/NCA 샘플을 획득한다.
- [0137] 결과적으로, 제조된 캐소드 재료의 성능을 도 1 및 표 2에 기재된 바와 같이 테스트하였다. 표 1은 캐소드 재료의 표면 상의 유리 리튬의 함량을 나타내고, 표 2는 I(003)/I(104) 비율을 도시한다.

표 1

실시예	리튬 수산화물(ppm)	리튬 탄산염(ppm)
실시예 1	823.4	1556.8
실시예 2	955.3	1226.2
실시예 3	1059.4	1696.7
실시예 4	935.4	1670.5
실시예 5	855.2	1433.8
실시예 6	1043.5	1715.5
실시예 7	722.5	1322.5
실시예 8	872.3	1256.8
대조예 1	1523.4	2454.6
대조예 2	1143.2	1605.4
대조예 3	1230.4	2210.5

- [0138]
- [0139] 표 1에서 확인될 수 있는 바와 같이, 실시예 1 내지 8 및 대조예 1 내지 3에 따라 제조된 캐소드 재료의 표면 상의 유리 리튬의 형태는 리튬 수산화물 및 리튬 탄산염을 포함한다. 실시예 1 내지 8의 리튬 수산화물 및 리튬 탄산염의 함량은 대조예 1 내지 3의 리튬 수산화물 및 리튬 탄산염의 함량보다 적다. 이는, 복합 재료가, 단일 미코팅 재료와 비교하여, 더 안정적인 표면 및 표면 상의 더 적은 유리 리튬을 갖는다는 것을 나타내고, 이는 처리 및 배터리 용량에 보다 유리하다. 또한, 대조예 2에서, NCA는 매우 안정적이고, 표면 상의 유리 리튬의 함량은 그에 따라 매우 높지 않다. 그러나, NCA의 용량은 비교적 작다.

표 2

실시예	I(003)/I(104)
실시예 1	1.44
실시예 2	1.57
실시예 3	1.41
실시예 4	1.43
실시예 5	1.52
실시예 6	1.40
실시예 7	1.50
실시예 8	1.41
대조예 1	1.21
대조예 2	1.40
대조예 3	1.35

[0140]

[0141]

표 2에서 확인될 수 있는 바와 같이, 실시예 1 내지 8에 따라 제조된 캐소드 재료의 I(003)/I(104) 비율은 대조예 1 내지 3의 비율보다 크다. 그 이유는, 일반적으로, I(003)/I(104) 비율이 높을 때, Li^+/Ni^{2+} 혼합의 정도가 낮은 것으로 일반적으로 간주될 수 있기 때문이다. 예를 들어, 실시예 1과 대조예 1을 비교하면, 실시예 1에 따라 제조된 캐소드 재료가, NCM 단독에서보다, 낮은 정도의 Li^+/Ni^{2+} 혼합을 갖는다는 것을 확인할 수 있고, 이는 더 안정적인 구조 및 낮은 정도의 혼합을 나타내며, 그에 따라 충전 및 방전 중에 더 많은 리튬 이온이 자유롭게 진입 및 진출(deintercalated)할 수 있으며, 재료의 용량이 커진다. 또한, 대조예 2에서, NCA는 본질적으로 비교적 안정적이고, 이는 또한, NCM을 코팅하기 위해서 NCA가 이용될 때, 대조예 2에서 낮은 정도의 Li/Ni 혼합을 초래한다. 그러나, NCA 단독은 배터리 용량과 관련하여 유리하지 않다.

[0142]

테스트 실시예

[0143]

재료의 전기화학적 성능을 평가하기 위해서, 실시예 1 내지 8 및 대조예 1 내지 3에 따라 제조된 캐소드 재료를 이용하여 테스트용 배터리를 제조한다. 결과가 표 3 및 표 4에 기재되어 있다. 표 3은 그램 용량 및 사이클 성능의 비교를 보여주고, 표 4는 60일 동안 60 °C에서의 저장 성능의 비교를 보여준다.

표 3

실시예	그램 용량 (mAh/g)	45°C에서의 500번의 사이클의 용량 유지율 (%)
실시예 1	199.3	91.5
실시예 2	197.3	90.7
실시예 3	196.2	88.6
실시예 4	197.5	86.3
실시예 5	196.4	91.2
실시예 6	203.5	86.6
실시예 7	200.3	93.4
실시예 8	196.5	87.1
대조예 1	198.2	79.4
대조예 2	195.3	85.5
대조예 3	195.5	83.3

[0144]

[0145]

표 3의 전기화학적 테스트 결과는 이하를 나타낸다:

[0146]

(1) 대조예 1(니켈 함량이 90%인 NCM)에서의 그램 용량은 198.2 mAh/g이다. 대조예 2(NCA)에서의 그램 용량은

195.3 mAh/g이다. 대조예 3(NCM/NCA)에서의 그램 용량은 195.5 mAh/g이다. 실시예 1(AI-도핑된 복합 재료)에서의 그램 용량은 199.3 mAh/g이다. 이는, 복합 재료가 용량과 관련하여 단일 NCM 및 NCA보다 유리하다는 것을 나타낸다.

[0147] (2) 45 °C에서, 일정-전류 일정-전압 충전 및 방전의 500번의 사이클 후에, 대조예 1(NCM)의 용량 유지율은 79.4%이고, 대조예 2(NCA)의 용량 유지율은 85.5%이고, 대조예 3(NCM/NCA)의 용량 유지율은 83.3%이고, 그리고 실시예 1(AI-도핑된 복합 재료)의 용량 유지율은 90% 초과이다. 이는, 전이 층을 갖는 그러한 코어-셸-유사 구조가 구조적으로 더 안정적이고, 배터리 재료 성능의 저하를 효과적으로 늦출 수 있다는 것을 나타낸다.

표 4

실시예	용량 유지율(%)	용량 복원율(%)	DCIR 변화율(%)
실시예 1	93	96	10
실시예 2	91	93	12
실시예 3	89	92	13
실시예 4	90	93	16
실시예 5	92	95	15
실시예 6	87	91	10
실시예 7	93	95	11
실시예 8	89	93	12
대조예 1	85	89	20
대조예 2	88	91	19
대조예 3	86	90	17

[0148]

표 4의 전기화학적 테스트 결과는 이하를 나타낸다:

[0149]

[0150] 60 °C에서의 고온 저장 후에, 대조예 1(NCM)의 용량 유지율은 85%이고, 복원율은 89%이며, DCIR(직류 내부 저항)은 60%의 충전 상태(SOC)에서 약 20%만큼 상승되고, 동일 조건 하에서, 대조예 2(NCA)의 유지율은 88%이고, 복원율은 91%이며, 60%의 SOC에서의 DCIR은 19%만큼 상승된다. 그러나, 실시예 1(AI-도핑된 복합 재료)은 적절한 안정성을 나타내고, 저장 후의 상응하는 배터리 용량 유지율은 93%이고, 용량 복원율은 96%에 달하고, DCIR은 10%만큼 상승된다. 이는, 복합 재료가, 단일 재료에 비해서, 배터리 자가-방전 현상을 효과적으로 억제할 수 있다는 것을 나타낸다. DCIR의 증가는 일반적으로 전극 재료의 표면 상의 부반응과 관련된다. 더 많은 부반응은 재료 표면 상에서 더 많은 필름을 형성하고, 임피던스를 증가시킨다. 단일 재료와 비교할 때, 복합 재료는 더 불활성이고 안정적인 표면을 갖는다.

[0151]

본 개시 내용의 바람직한 실시예를 구체적으로 설명하였으나, 본 개시 내용은 전술한 실시예의 특정 상세 내용으로 제한되지 않는다. 다양한 단순한 변경이, 본 개시 내용의 기술적 아이디어의 범위 내에서 본 개시 내용의 기술적 해결책에 대해서 이루어질 수 있고, 그러한 단순한 변경은 본 개시 내용의 보호 범위에 모두 포함될 것이다.

[0152]

또한, 전술한 특정 실시예에서 설명된 특정 기술적 특징들이 모순이 없는 임의의 적합한 방식으로 조합될 수 있다는 것에 주목하여야 한다. 불필요한 반복을 피하기 위해서, 다양한 가능한 조합을 본 개시 내용에서 추가적으로 설명하지 않았다.

[0153]

또한, 본 개시 내용의 상이한 구현예들이 또한 본 개시 내용의 아이디어로부터 벗어나지 않고도 임의로 조합될 수 있고, 이러한 조합은 또한 본 개시 내용에서 개시된 내용으로 간주될 것이다.

[0154]

본 명세서의 설명에서, "실시예", "일부 실시예", "예", "특정 예", 또는 "일부 예"의 참조 용어를 이용한 설명은, 실시예 또는 예를 참조하여 설명된 특정 특성, 구조, 재료, 또는 특징이 본 개시 내용의 적어도 하나의 실시예 또는 예에 포함된다는 것을 의미한다. 이러한 명세서에서, 전술한 용어에 관한 개략적인 설명이 반드시 동일한 실시예 또는 예에 관한 것은 아니다. 그 외에도, 설명된 특정 특징, 구조, 재료 또는 특성이 임의의 하나 이상의 실시예 또는 예에서 적절한 방식으로 조합될 수 있다. 또한, 당업자는 명세서에서 설명된 상이한 실시예들 또는 예들 및 상이한 실시예들 또는 예들의 특징들을, 서로 모순되지 않는 한, 통합 또는 조합할 수 있

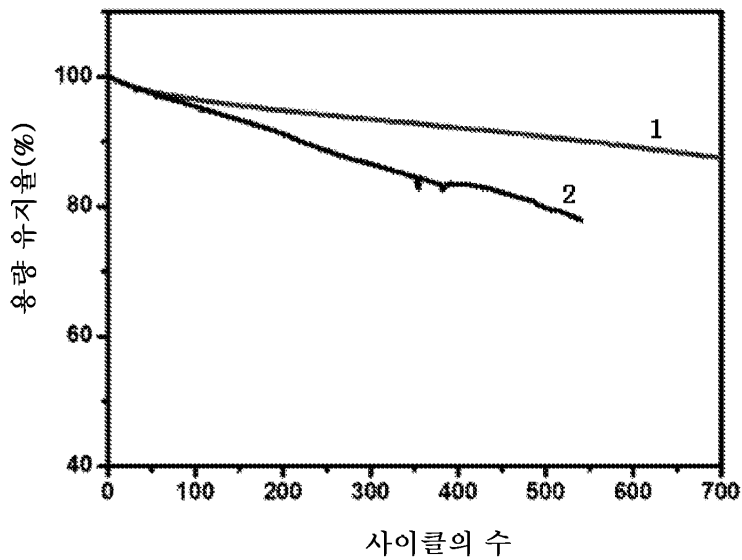
다.

[0155]

비록 본 개시 내용의 실시예를 앞서 도시하고 설명하였지만, 전술한 실시예가 예시적이라는 것 그리고 본 개시 내용의 제한으로서 이해되지 않아야 한다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 당업자는, 본 개시 내용의 범위 내에서, 전술한 실시예에 대한 변화, 수정, 교체, 또는 변경을 할 수 있다.

도면

도면1



도면2

